ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON PHOSGEN AUF ANTHRACEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

GUSTAV BEHLA,

AUS LUCKAU N/L.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0169

Seinen theuren Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Gräbe und Liebermann zeigten 1869,[1]) dass durch Einwirkung von Phosgen auf Anthracen bei 200° das Chlorid einer Anthracencarbonsäure entsteht, deren Carboxyl ein Wasserstoffatom der Mittelkohlenstoffgruppe des Anthracens ersetzt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann habe ich an diese Anthracencarbonsäure eine weitere Untersuchung angeschlossen.

Was zunächst die Chlorkohlenoxydreaktion selbst anlangt, so machen über den Verlauf derselben Gräbe und Liebermann a. a. O. folgende Angaben:

„Beim Erhitzen von Anthracen mit flüssigem Phosgen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bleiben beide Körper unverändert. Erst nachdem die Temperatur auf ungefähr 180° gesteigert worden war, hatte der Röhreninhalt ein verändertes Aussehen angenommen und traten beim Oeffnen der Röhren reichliche Mengen von Salzsäure auf. Zur Gewinnung des Produkts wurden desshalb die Röhren 10—12 Stunden auf 180—200° erwärmt. Die Temperatur höher zu steigern, ist ungünstig, indem sich dann weniger Säurechlorid bildet und Nebenprodukte entstehen. Ob, wie aus den Angaben Berthelot's hervorzugehen scheint, bei 230° gar kein Säurechlorid mehr erhalten wird, haben wir durch besondere Versuche nicht controlirt."

Ich habe die Versuche von Gräbe und Liebermann sowie die von Berthelot wiederholt und

[1]) Annal. Chem. 160. 121.

beobachtet, dass zwar bei 180—200° lediglich die beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 206° entsteht, dass aber bei gesteigerter Reaktionstemperatur neben dieser noch eine andere erhalten wird, die einen höheren Schmelzpunkt besitzt.

Um die zweite Säure zu gewinnen, erhitzt man 3 Gramm Anthracen mit 5—6 Gramm Phosgen im starkwandigen Einschlussrohr 6—7 Stunden auf 240—250°,[1]) kocht das Reaktionsprodukt mit Sodalösung aus, fällt das Filtrat mit Salzsäure, trocknet den Niederschlag bei 100° und trennt beide Säuren durch fraktionirtes Krystallisiren aus Benzol, worin die Säure von Gräbe und Liebermann leichter löslich ist.

Die Elementaranalyse der neuen Verbindung ergab bei Anwendung von Kupferoxyd einen Gehalt von 72% Kohlenstoff, und es schien demnach eine Anthracendicarbonsäure vorzuliegen, für die sich 72% Kohlenstoff berechnet.

Bei näherer Untersuchung erwies sich diese Säure jedoch als chlorhaltig.

Die alsdann mit Bleichromat ausgeführten Verbrennungen lieferten Zahlen, die der Formel einer

Chloranthracencarbonsäure:

$C_{14}H_8ClCO_2H$

entsprechen.

I. 0,2034 grm. Substanz, aus Benzol krystallisirt, Schmelzpunkt 256°, bei 120° getrocknet, gaben

0,5283 grm. CO_2 = 70,80% C.

0,0738 grm. H_2O = 4,03% H.

[1]) Zum Erhitzen der Röhren bediente ich mich anfangs eines gewöhnlichen Schiessofens; da indess in solchem Luftbad die Qualität des Reaktionsproduktes in den oberen und unteren Röhren sehr verschieden ausfällt, so brachte ich später einen Ofen in Anwendung, bei dem die sogenannten Kanonen in einem Paraffinbad erhitzt werden.

II. 0,2556 grm. derselben Substanz lieferten

0,6629 grm. CO_2 = 70,73% C.
0,0915 grm. H_2O = 3,97% H.

III. 0,2182 grm. Substanz, zunächst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt, Schmelzpunkt 258—259°, bei 120° getrocknet, lieferten

0,5643 grm. CO_2 = 70,53% C.
0,0776 grm. H_2O = 3,96% H.

IV. 0,2627 grm. Substanz gaben

0,6760 grm. CO_2 = 70,18% C.
0,0918 grm. H_2O = 3,92% H.

V. 0,2719 grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten

0,1526 grm. AgCl = 13.88% Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_8ClCO_2H$:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV. u. V.
C_{15}	180	70,17	70,80	70,73	70,53	70,18%
H_9	9	3,58	4,03	3,97	3,96	3,92%
Cl	35,5	13,84	—	—	—	13,88%
O_2	32,0	12,41	—	—	—	— %
	256,5	100,00.				

Die Ausbeute an Rohsäure bei den angegebenen Versuchsbedingungen beträgt gegen 30% des Anthracens; bei längerem Erhitzen sinkt sie und fällt, wenn das Erhitzen die doppelte Zeit fortgesetzt wird, bis auf wenige Centigramm.

Unten angeführte Versuche, die mit der Chloranthracencarbonsäure selbst angestellt wurden, zeigen, dass dann das Chloranthracencarbonsäurechlorid durch weitere Einwirkung von Chlor in Dichloranthracen übergeht.

Man kann die Chlorirung des Anthracencarbonsäurechlorids auch auf die Weise bewirken, dass nach 8—10-

stündigem Erhitzen bei 200° die Temperatur während 2—3 Stunden auf 250—260° gesteigert wird.

Wie aus dem Steigen des Schmelzpunktes in umstehender Tabelle ersichtlich ist, beginnt die Bildung von Chloranthracencarbonsäurechlorid bereits bei 210°.

Fast reine Chloranthracencarbonsäure resultirt bei 260—270°. Bei dieser Temperatur ist die Ausbeute indess geringer und erreicht ihr Maximum schon nach etwa 4 Stunden.

I. Versuche im Luftbad.

Beschickung. $C_{14}H_{10}$—$COCl_2$. Gramm.	Temperat.	Einwirkungsdauer. Stunden.	Ausbeute an Säure. Gramm.	Schmpt. der Säure, einmal aus Benzol krystallisirt.
3,0—5,0	170°	8	—	—
5,0—10,0	200—210°	4	1,25	212°
3,0—4,0	„	4	0,24	„
3,0—3,5	„	8	0,60	„
3,0—5,0	„	12	0,95	„
„	„	16	0,66	„
3,0—6,0	220°	8	0,80	223°
3,0—5,0	„	16	0,44	„
„	230°	8	0,80	236°
„	240°	6	1,05	237°
„	250°	4	0,45	250°
„	„	8	0,90	247°
„	„	12	0,05	255°
„	260°	16	0,15	256°
„	„	4	0,48	255°
„	270°	12	0,25	256°

II. Versuche im Paraffinbad.

Beschickung. $C_{14}H_{10}$—$COCl_2$. Gramm.	Temperat.	Einwirkungsdauer. Stunden.	Ausbeute an Säure. Gramm.	Schmpt. der Säure, einmal aus Benzol krystallisirt.
3,0—5,0	190—195°	14	0,85	209°
„	200°	8	0,75	212°
„	„	16	0,65	221°
„	220°	8	1,15	223°
„	200° } je	8	1,34	237°
„	220° }			
„	240°	6	1,04	246°
„	250°	4	0,73	247°
„	265°	4	0,77	256°
„	„	8	0,06	256°
„	275°	3	0,27	256°
„	210° / 260°	8 / 2	0,86	255°
„	220° / 250°	7 / 3	0,87	253°
„	220° / 250°	8 / 2	1,15	250°

Die oben festgestellte Bildung von Chloranthracencarbonsäurechlorid ist offenbar auf eine theilweise Dissociation, die das Phosgen bei der Versuchstemperatur erleidet, zurückzuführen. Dies beweist auch die Untersuchung des in Alkali unlöslichen Reaktionsproduktes. Dasselbe enthält Dichloranthracen oder bei längerer Einwirkung Dichloranthracendichlorid.

Dichloranthracen fand sich schon in solchen Röhren, in denen noch unangegriffenes Anthracen vorhanden war. Ich isolirte es, indem ich die mit Sodalösung völlig erschöpfte, dunkle Reaktionsmasse der Sublimation unterwarf. Das zuerst sublimirende Anthracen wurde beseitigt, das dann folgende Sublimat, welches lange, gelbe Nadeln bildete, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Das gewonnene Produkt zeigte sich identisch mit dem bekannten Dichloranthracen.

Es löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirt in gelben Nadeln. Die Lösungen fluoresciren blau. Chromsäure verwandelt es in ein Oxydationsprodukt, dessen Eigenschaften mit denen des Anthrachinons übereinstimmen.

In Folge eines geringen Gehalts an Anthracen lag der Schmelzpunkt wenige Grade niedriger, nämlich bei 206° statt bei 209°.

Die Chlorbestimmung ergab aus 0,1797 gr. Substanz 0,2003 gr. AgCl = 27,59% Cl.

Berechnet für $C_{14}H_8Cl_2$:	Gefunden:
Cl 28,74	27,59 pCt.

Das zu niedrige Resultat der Analyse findet seine Erklärung in der Verunreinigung des Präparats mit Anthracen, welches nicht völlig getrennt werden konnte, da nur wenig Material zu Verfügung stand.

Das Chloranthracen aus Röhren, die 7 Stunden auf 240—250° erhitzt wurden, schmolz bei 178° und enthielt bereits 31,84% Cl.

0,2269 gr. Substanz gaben 0,2925 gr. AgCl.

Ich gewann davon durch Ausziehen mit kochendem Alkohol ungefähr 30 % des Anthracens.

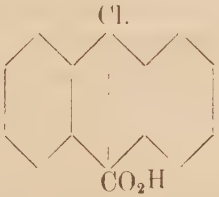
Nach 16stündiger Einwirkung des Phosgens auf Anthracen bei 250° war ein Chlorderivat entstanden, das um 150° schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt auf Dichloranthracendichlorid.

Der Versuch, in den auf 250° erhitzten Röhren freies Kohlenoxyd nachzuweisen, gab ein negatives Resultat. Die salzsaure Lösung von Kupferchlorür, durch die das Gas von 4 Versuchsröhren geleitet wurde, lieferte nicht die charakteristischen Blättchen der Verbindung von Kupferchlorür mit Kohlenoxyd.

Constitution der Chloranthracencarbonsäure.

Um zu ermitteln, ob sich das Chlor bei der gewonnenen Chloranthracencarbonsäure an der die beiden Benzolreste verbindenden Mittelkohlenstoffgruppe befindet, wurde die Lösung von 0,3 gr. der Säure in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure versetzt und die Flüssigkeit in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen längere Zeit im Kochen erhalten. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und der abfiltrirte Niederschlag mit Sodalösung, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen. Das Oxydationsprodukt besass die Eigenschaften des Anthrachinons und war völlig chlorfrei; es gab weder beim Erhitzen mit Kupferoxyd eine grüne Flamme, noch wurde Chlorsilber erhalten, als 0,15 gr. desselben mit Silbernitrat und Salpetersäure fünf Stunden auf 250° erhitzt worden waren.

Vorliegende Säure besitzt also folgende Strukturformel



und nach dem Vorschlag von Richter, diejenigen Anthracenverbindungen, bei denen Wasserstoff der Mittelkohlenstoffgruppe substituirt ist, als γ-Derivate zu bezeichnen, nenne ich dieselbe

γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure.

Eigenschaften und Verhalten der Säure.

γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure krystallisirt aus Benzol in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, die sich zu kugligen Flocken vereinigen und beim Trocknen verfilzen.

Sie löst sich in Holzgeist, Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; — Wasser und Ligroin nehmen sie nur in ganz geringer Menge auf.

Ihre Lösungen fluoresciren blau.

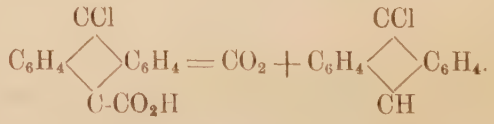
Die alkoholische Lösung reagirt sauer und schmeckt intensiv bitter.

Erwärmt man die Säure zwischen zwei Uhrgläsern im Oelbad, so beginnt sie bei 155° sich zu verflüchtigen.

Das bei 155—220° gewonnene Sublimat bildete lange Nadeln von grünlicher Farbe und schmolz wie die krystallisirte Säure bei 258—259°.

Wird die γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure im Capillarrohr bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bemerkt man eine Entwicklung von Glasbläschen.

Die Verbindung zerfällt bei dieser Temperatur in Kohlensäure und Monochloranthracen:



Um das Monochloranthracen zu gewinnen, erhitzte ich je 0,5 gr. Chloranthracencarbonsäure im kleinen Einschlussrohr so lange in einem Paraffinbad auf 260—265°, bis die Schmelze nicht mehr aufschäumte.

Die Röhren öffneten sich mit starkem Druck.

Zur Reinigung des Rohproduktes zieht man die noch unzersetzte Säure mit Sodalösung aus, trocknet, nimmt mit Ligroin auf, wobei harzige Nebenprodukte zurückbleiben, verdampft zur Trockene und krystallisirt aus Alkohol um.

Der erhaltene Körper erwies sich identisch mit dem Monochloranthracen, welches aus Anthracenbichlorid durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht.

Er krystallisirt in langen, flachen, goldgelben Nadeln, die bei 102—103 ° schmelzen. Mit Kupferoxyd erhitzt giebt er die Chlorreaktion. In Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht; die Lösungen fluoresciren blau.

Wie durch Chromsäure wird die γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure auch durch Kaliumpermanganat sowie durch verdünnte Salpetersäure zu Anthrachinon oxydirt.

0,05 gr. der Säure wurden in alkalischer Lösung mit wenig Permanganat behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich grün und es schied sich Mangansuperoxyd ab. Als nach weiterem Zugeben des Oxydationsmittels und längerem Erwärmen die Farbe der Flüssigkeit violett blieb, wurde filtrirt und der braune Niederschlag mit Schwefelsäure gekocht. Während das Mangansuperoxyd in Lösung ging, blieb des Oxydationsprodukt in Form von kleinen, weissen, glänzenden Nadeln ungelöst. Die abfiltrirten Krystalle waren unlöslich in Alkali, sublimirten in gelblichen Nadeln, schmolzen bei 274 ° und lieferten, mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, eine rothe Lösung, die sich nach Zusatz von Salzsäure beim Schütteln mit Luft entfärbte und weisse Flocken ausschied. Diese Reaktion, welche auf der Bildung von Oxanthranol und Regeneration von Anthrachinon beruht, ist, wie Gräbe und Liebermann zuerst angaben, für Anthrachinon charakteristisch.

0,05 gr. Chloranthracencarbonsäure erhitzte ich mit 2,5 gr. Salpetersäure v. V. G. 1,40. Unter Aufschäumen entstand eine gelbe Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Das mit Alkohol gewaschene Produkt bildete lange, gelbliche, in Alkali unlösliche Nadeln, die sich durch den Schmelzpunkt und durch das oben angegebene Verhalten gegen Zinkstaub und Natronlauge als Anthrachinon zu erkennen gaben.

Rauchende wie abgeblasene Salpetersäure v. V. G. 1,5 löst Chloranthracencarbonsäure unter stürmischer Gasentbindung. Das durch Wasser ausgefällte Nitroprodukt löste sich nicht mehr in kalter Sodalösung, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden und begann schon gegen 65° nitröse Gase zu entwickeln.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure schwer. Die Lösung ist gelb, färbt sich jedoch bald grün, schliesslich violett und fluorescirt dann blau.

Warme concentrirte Schwefelsäure löst Chloranthracencarbonsäure leicht und unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Lösung ist ebenfalls von violetter Farbe.

In rauchender Schwefelsäure löst sich γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure zu einer rothgelben Flüssigkeit, die grün fluorescirt. Dabei entsteht ein wasserlösliches Sulfoderivat.

Um das Baryumsalz dieser Sulfosäure zu erhalten, trug ich 0,4 gr. der γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure in einige Gramm rauchende Schwefelsäure ein, verdünnte die Lösung mit Wasser, erhitzte die klare Flüssigkeit, übersättigte mit Baryumcarbonat und verdampfte das grünlich fluorescirende Filtrat zur Trockne. Es hinterblieb ein gelbes, krystallinisches Pulver.

War nun in dem so gewonnenen Präparat wirklich eine Sulfoverbindung vorhanden, so musste durch Oxy-

dation ein Sulfoderivat des Anthrachinons und daraus durch die Kalischmelze Alizarin hervorgehen.

Behufs Oxydation wurde ein Theil des gelben Baryumsalzes mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand war, wie erwartet wurde, das Kalksalz von einem Sulfoderivat des Anthrachinons: Mit Aetznatron verschmolzen lieferte er ein violettes, in Wasser unlösliches, flockiges Produkt, welches völlig der Verbindung von Alizarin mit Calcium glich.

Aus dem andern Theil des in obiger Weise dargestellten, gelben Baryumsalzes wurde durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats die freie Sulfosäure dargestellt. Man erhält sie hierbei als gelbe, krystallinische Masse. Aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure fällt sie durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser in mikroskopischen, gelben Nadeln aus. Nach dem unten näher dargelegten Verhalten der Anthracenγ-carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist das Sulfoderivat wahrscheinlich

γ-Chloranthracen-γ-carbondisulfosäure:

$$C_{14}H_6ClCO_2H(SO_3H)_2.$$

Gegen schmelzendes Kali verhält sich γ-Chloranthracenγ-carbonsäure sehr beständig.

0,2 Gramm chloranthracencarbonsaures Natron wurden mit 1,0 Gramm Aetzkali und einigen Tropfen Wasser im Oelbad während zehn Minuten auf 220° erhitzt. Die Schmelze war stark gebräunt, löste sich aber noch zum grössten Theil in Wasser. Die aus dem Filtrat durch Salzsäure niedergeschlagene Substanz war unveränderte Chloranthracencarbonsäure; sie löste sich in Soda, krystallisirte aus Benzol in grüngelben, bei 258° schmelzen-

den Nadeln und gab, als sie mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht wurde, die Chlorreaktion.

Alkoholisches Kali reducirt γ-Chloranthracenγ-carbonsäure bei höherer Temperatur zu Anthracenγ-carbonsäure.

0,5 Gramm gechlorte Anthracenγ-carbonsäure erhitzte ich mit 1,5 Gramm Aetzkali und 3 Gramm Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 160—170°. Das mit Sodalösung aufgenommene und durch Salzsäure gefällte Reaktionsprodukt wurde aus Benzol krystallisirt. Die erste Krystallfraktion bestand aus Nadeln, die noch Chlor enthielten, die zweite bildete wie Anthracenγ-carbonsäure Blättchen, die um 206° schmolzen.

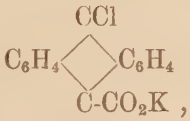
Salze und Aether.

γ-Chloranthracenγ-carbonsäure ist eine starke Säure, welche die Carbonate der Alkalien, der Erdalkalien und der Schwermetalle unter Aufbrausen zersetzt und Salze liefert, die in Wasser wie in Weingeist schwer löslich sind.

Die concentrirten Salzlösungen sind gelblich gefärbt; die verdünnten fluoresciren blau und zwar stärker, als die der anthracenγ-carbonsauren Verbindungen.

Ich habe das Kalium-, Baryum-, Silbersalz und den Methylester dargestellt. Die bei der Analyse gefundenen Werthe bestätigen die für die Säure aufgestellte Formel.

γ-Chloranthracenγ-carbonsaures Kalium:



wurde erhalten durch Erwärmen einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung mit überschüssiger Säure. Beim Einengen des Filtrats schieden sich Flocken von sehr feinen, gelben Nadeln aus.

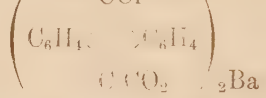
Da ich das Salz durch Eindampfen der Lösung gewonnen habe, kann ich nicht angeben, wie viel Krystallwasser es fixirt.

Die Kaliumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,4390 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, lieferten 0,1262 grm. K_2SO_4, entsprechend 12,91% Kalium.

Berechnet für $C_{14}H_8ClCO_2K$:	Gefunden:
K = 13,27	12,91%.

γ-Chloranthracenγ-carbonsaures Baryum:



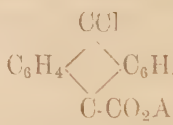
durch Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Baryumcarbonat gewonnen, krystallisirt aus Wasser in derben, glänzenden, gelblichen Prismen, aus Weingeist in Nadeln.

Die Baryumbestimmung lieferte nachstehendes Ergebniss:

0,3507 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1252 grm. $BaSO_4 = 20{,}99\%$ Baryum.

Berechnet für $(C_{14}H_8ClCO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 21,14	20,99%.

γ-Chloranthracenγ-carbonsaures Silber:



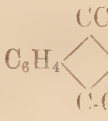
Diese Verbindung fällt aus der heissen, wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in hellgelben, mikroskopischen Prismen aus.

Zur Silberbestimmung wurden 0,1605 grm. Substanz, bei 110° getrocknet, in einem Porzellantiegel geglüht. Der Rückstand wog 0,0496 grm., was 30,90% Silber entspricht. Eine zweite Analyse, wobei im Wasserstoffstrom geglüht wurde, ergab aus 0,1759 grm. derselben Substanz 0,0525 grm. Rückstand = 29,84% Silber.

Berechnet für $C_{14}H_8ClCO_2Ag$:	Gefunden:	
	I.	II.
Ag = 29,70	30,90	29,84%

Der Glührückstand bei Analyse I enthielt jedenfalls noch Chlorsilber.

γ-Chloranthracenγ-carbonsäuremethyläther:



entsteht durch Digestion des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100°.

Man erwärmt die Reaktionsmasse mit Alkohol, dampft das Filtrat ein, zieht den Rückstand behufs Entfernung von regenerirter Säure mit Sodalösung aus und reinigt das Produkt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin oder Alkohol.

2,4 grm. Silbersalz gaben nach zehnstündigem Digeriren mit 4 grm. Jodmethyl 1,1 grm. Rohester.

γ-Chloranthracenγ-carbonsäuremethylester krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die sich rosettenförmig gruppiren; aus mit etwas Aethyläther versetzter, concentrirter Ligroinlösung schiesst er in grossen, sechseckigen Tafeln an.

Die Verbindung schmilzt bei 123°, destillirt bei höherer Temperatur, ist unlöslich in Wasser und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig mit blauer Fluorescenz.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung des bei 110° bis zum constanten Gewicht getrockneten Körpers ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0,2559 grm. Substanz gaben:
0,6644 grm. $CO_2 = 70{,}80\%$ C.
0,0975 grm. $H_2O = 4{,}19\%$ H.

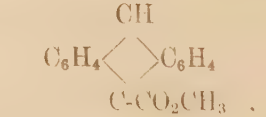
Berechnet für $C_{16}H_{11}ClO_2$:			Gefunden:
C_{16}	192	70,98	70,80%
H_{11}	11	3,69	4,19%
Cl	35,5	13,12	—
O_2	32	12,21	—
	270,5	100,00	

Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die Lösung der γ-Chloranthracenγ-carbonsäure in Methylalkohol wurde der Ester nicht gebildet.

Zum Vergleich wurde auch der noch nicht untersuchte Methylester der Anthracenγ-carbonsäure dargestellt.

2,0 grm. anthracenγ-carbonsaures Silber lieferten nach zehnstündiger Digestion mit 4 Gramm Jodmethyl 0,9 grm. Rohester.

Anthracenγ-carbonsäuremethyläther:



bildet gelbliche Prismen oder rhombische Tafeln, die bei 111° schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der gechlorte Ester.

Mit alkoholischem Ammoniak 4 Stunden auf 150° erhitzt wurde er noch nicht in das Amid umgesetzt.

Die Elementaranalyse des Esters lieferte Werthe, die mit den theoretisch berechneten übereinstimmen.

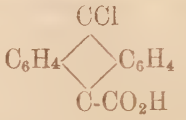
0,2238 grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben
0,6665 grm. CO_2 = 81,17% C.
0,1119 grm. H_2O = 5,55% H.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$:			Gefunden:
C_{16}	192	81,36	81,17%
H_{12}	12	5,36	5,55%
O_2	32	13,28	—
	236	100,00	

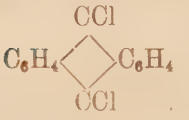
Verhalten der Anthracen$_\gamma$-carbonsäure gegen Chlor, Brom und Jod.

I.

γ-Chloranthracenγ-carbonsäure:



Dichloranthracen:



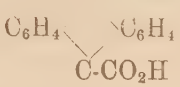
Leitet man in eine Chloroform-Lösung der Anthracenγ-carbonsäure relativ ein Molekül trocknes Chlor, entwickelt aus der berechneten Menge Kochsalz und einem Ueberschuss von Braunstein und Schwefelsäure, so wird ein aus grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in Soda, giebt beim Erhitzen mit Kupferoxyd die Chlorreaktion, schmilzt bei 258—259° unter Gasentwicklung und liefert, mit Chromsäure oxydirt, chlorfreies Anthrachinon.

Wie zu erwarten war, kann also auch auf vorstehende Weise γ-Chloranthracenγ-carbonsäure gewonnen werden.

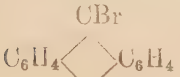
Lässt man bei dem angeführten Versuch sogleich noch ein zweites Molekül Chlor einwirken, so geht die gefällte Chloranthracencarbonsäure wieder in Lösung und beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein Produkt, das in Alkali unlöslich ist. Wird dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt es bei 209° und besitzt auch alle übrigen für Dichloranthracen angegebenen Eigenschaften.

II.

γ-Bromanthracenγ-carbonsäure:



Dibromanthracen:



Wie das Chlor vermag auch das Brom das an der Mittelkohlenstoffgruppe noch vorhandene Wasserstoffatom der Anthracenγ-carbonsäure zu substituiren.

Zur Darstellung von γ-Bromanthracenγ-carbonsäure wird eine warme Eisessig-Lösung der Anthracenγ-carbonsäure langsam mit der berechneten Menge Brom versetzt. Die Flüssigkeit entfärbt sich bald nach dem Zugeben von Brom, es entweicht Bromwasserstoff und gegen Ende des Versuchs scheidet sich das Bromprodukt zum grössten Theil in Nadeln aus.

Nach Zusatz des Broms verdünnt man mit Wasser, erwärmt den abfiltrirten Niederschlag mit Sodalösung, trennt zugleich gebildetes Dibromanthracen und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die getrocknete Rohsäure wird zunächst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Ich arbeitete in folgenden Verhältnissen: 1,11 grm. Anthracenγ-carbonsäure ($^1/_2$ Molekül) wurden in 30 grm. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,9 grm. Brom in 20 grm. Eisessig behandelt.

Man erhält ungefähr 0,9 grm. Bromanthracencarbonsäure und 0,25 grm. Dibromanthracen.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

I.

0,1752 grm. Substanz lieferten
0,3881 grm. CO_2 = 60,41% C.
0,0539 grm. H_2O = 3,41% H.

II.

0,2213 grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,1345 grm. AgBr, entsprechend 25,86% Brom.

III.

0,1650 grm. Substanz lieferten 0,1012 grm. AgBr = 26,09% Brom.

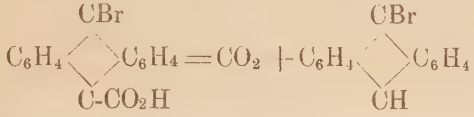
Berechnet für $C_{15}H_9BrO_2$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{15}	180	59,80	60,41	—	—
H_9	9	2,99	3,41	—	—
Br	80	26,57	—	25,86	26,09
O_2	32	10,64	—	—	—
	301	100,00			

Zum Nachweis, dass sich auch bei dieser Säure das Halogen an der die beiden Benzolreste verbindenden Mittelkohlenstoffgruppe befindet, wurde 0,05 grm. derselben in Eisessig-Lösung mit Chromsäure oxydirt. Das erhaltene Anthrachinon gab beim Erhitzen mit Kupferoxyd keine Bromreaktion.

Eigenschaften und Verhalten der γ-Bromanthracenγ-carbonsäure.

Die gebromte Anthracenγ-carbonsäure krystallisirt in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, sublimirt in derselben Form schon gegen 160° und schmilzt bei 266° unter Gasentwicklung. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Sie löst sich in Aether, Alkohol, Eisessig, äusserst schwer in Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau.

Bei ihrem Schmelzpunkt spaltet sich die Verbindung in Kohlensäure und Monobromanthracen:



Zur Gewinnung des Monobromanthracens erhitzte ich 0,5 grm. der Säure im geschlossenen Rohr bis zum Schmelzen. Sowie die Masse aufschäumte, wurde das Rohr aus dem Paraffinbad herausgenommen.

Beim Aufblasen der Capillare entwich neben der Kohlensäure auch Bromwasserstoff.

Die gepulverte Schmelze wurde mit Sodalösung ausgezogen und nach dem Trocknen mit Ligroin ausgekocht Aus dem eingeengten Filtrat schieden sich zuerst gegen 0,05 grm. gelbliche, monokline Tafeln ab. Dieselben schmolzen bei 210°, sublimirten in Tafeln, erzeugten beim Erhitzen mit Kupferoxyd keine grüne Flamme und stellten somit Anthracen dar.

Der Rückstand der vom Anthracen abfiltrirten Mutterlauge wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Produkt bildete wie das aus Anthracenbibromid dargestellte Monobromanthracen goldgelbe Nadeln, die um 100° schmolzen, mit Kupferoxyd erhitzt die Bromreaktion gaben und sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin leicht lösten.

In rauchender Schwefelsäure löst sich γ-Bromanthracenγ-carbonsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Versetzt man die Lösung mit etwas Wasser, so fallen mikroskopische, gelbe Nadeln aus. Diese sind in Wasser leicht löslich und liefern nach der Oxydation durch Verschmelzen mit Kali Alizarin. Nach dem unten geschilderten Verhalten der Anthracenγ-carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist das wasserlösliche Sulfoderivat wahrscheinlich

γ-Bromanthracen-γ-carbondisulfonsäure:

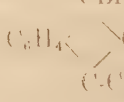
$C_{14}H_6BrCO_2H(SO_3H)_2$.

Salze.

Carbonaten gegenüber ist γ-Bromanthracenγ-carbonsäure eine starke Säure. Ihre Salze sind in Wasser schwer löslich und fluoresciren in verdünnter Lösung blau.

Ich habe das Kalium-, Baryum- und Silbersalz dargestellt. Diese Verbindungen wurden in derselben Weise gewonnen wie die Salze der γ-Chloranthracenγ-carbonsäure.

γ-Bromanthracenγ-carbonsaures Kalium:



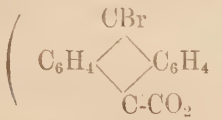
Lange, sehr feine, gelbe Nadeln.

Kaliumbestimmung:

0,1767 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, gaben 0,0463 grm. $K_2SO_4 = 11{,}76\%$ Kalium.

Berechnet für $C_{14}H_8BrCO_2K$:	Gefunden:
$K = 11{,}53$	11,76%

γ-Bromanthracenγ-carbonsaures Baryum:



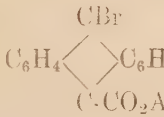
Glänzende, gelbliche Nadeln.

Baryumbestimmung:

0,0569 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, lieferten 0,0181 grm. $BaSO_4 = 18{,}70\%$ Baryum.

Berechnet für $(C_{14}H_8BrCO_2)_2Ba$:	Gefunden:
$Ba = 18{,}59$	$18{,}70\%$

γ-Bromanthracenγ-carbonsaures Silber:



Mikroskopische, hellgelbe Prismen.

Silberbestimmung:

0,1638 grm. Substanz, bei 110° getrocknet, hinterliessen 0,0431 grm. $Ag = 26{,}31\%$ Silber.

Berechnet für $C_{14}H_8BrCO_2Ag$:	Gefunden:
$Ag = 26{,}47$	$26{,}31\%$.

Wird zum Bromiren der Anthracenγ-carbonsäure ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet, so bildet sich ein Bromprodukt, welches von Alkali nicht aufgenommen wird. Dasselbe wurde mit Dibromanthracen identificirt.

Es löst sich äusserst schwer in Alkohol mit blauer Fluorescenz und krystallisirt in goldgelben Nadeln.

In Folge einer geringen Verunreinigung mit Anthrachinon lag der Schmelzpunkt des Präparats bei 217° statt bei 221°.

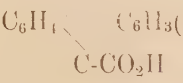
III.

Der Versuch, Anthracenγ-carbonsäure in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Jod und Quecksilberoxyd zu jodiren, führte nicht zum Ziel.

Anthracenγ-carbonsäure und Schwefelsäure.

I.

Anthracenγ-carbonmonosulfosäure:



In concentrirte Schwefelsäure eingetragen löst sich Anthracenγ-carbonsäure mit gelber Farbe. Wird diese Lösung alsbald verdünnt, so fällt die Verbindung fast unverändert wieder aus; lässt man indess die Schwefelsäure längere Zeit einwirken, so färbt sich die Lösung braun und liefert auf Zusatz von wenig Wasser einen grünlichen Niederschlag, der durch weitere Verdünnung wieder in Lösung geht. Das entstandene Derivat ist Anthracen-γ-carbonmonosulfosäure.

Um diese Verbindung zu gewinnen, stellte ich zunächst ihr Baryumsalz dar. Hierzu wurde je 1,0 grm. auf's feinste gepulverte Anthracenγ-carbonsäure in kleinen Portionen in 10 Gramm kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung 12 Stunden auf Eis stehen gelassen.[1]) Alsdann goss ich in Wasser, filtrirte unangegriffene Anthracenγ-carbonsäure ab, sättigte das braune Filtrat, nachdem schweflige Säure verjagt war, mit Baryumcarbonat und verdampfte nach dem Filtriren zur Trockne. Zur Reinigung wurde nochmals in kaltem Wasser gelöst, filtrirt und schnell eingedampft.

[1]) Der Geruch der Lösung nach schwefliger Säure liess erkennen, dass auch bei niedriger Reaktionstemperatur Oxydation nicht ganz zu vermeiden ist.

Das so gewonnene Baryumsalz ist von bräunlicher Farbe, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in mikroskopischen, gelblichen Prismen.

Fällt man die Verbindung aus der wässrigen Lösung mit Alkohol, so stellt sie einen gelatinösen, weissen Niederschlag dar, der sich jedoch an der Luft in kurzer Zeit bräunt.

Die Lösung des Salzes fluorescirt prachtvoll blau.

Da das Salz schlecht krystallisirt, wurde es zur Baryumbestimmung so verwendet, wie es durch Eindampfen seiner Lösung erhalten wurde.

0,1300 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, gaben 0,0665 grm. $BaSO_4$, entsprechend 30,07% Baryum.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{14}H_8\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}>Ba$:	
Ba = 31,35	30,07%

Das Deficit, welches die Analyse aufweist, erklärt sich aus einem Gehalt an anthrachinonsulfonsaurem Salz, das nur 19% Ba enthält. Die Gegenwart dieser Verbindung ergab sich aus dem Verhalten des Präparats beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge: es entstand eine rothe Lösung durch Bildung von oxanthranolsulfonsaurem Salz.

Aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes gewann ich die gesuchte freie Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats.

Anthracen-γ-carbonmonosulfonsäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, schwach gelblichen Prismen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und in Benzol unlöslich.

Ihre wässrige Lösung fluorescirt stark blau, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Liebermann's,

dass alle diejenigen Anthracenderivate in Lösung fluoresciren, bei denen die Mittelkohlenstoffgruppe die Constitution $<^{CM}_{CM}>$ besitzt, (wo M ein einwerthiges Element oder ein einwerthiges Radikal bedeutet), während die Derivate des Anthrachinons keine Fluorescenz zeigen.

II.

Anthracenγ-carbondisulfosäure:

$C_{14}H_7CO_2H(SO_3H)_2$.

Rauchende Schwefelsäure löst Anthracenγ-carbonsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wenig Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelbes, wasserlösliches Produkt, welches Anthracen-γ-carbondisulfosäure vorstellt.

Zur Darstellung des Baryumsalzes dieser Sulfosäure trug ich je 1,0 grm. gepulverte Anthracenγ-carbonsäure in 5,0 grm. kalt gehaltene rauchende Schwefelsäure langsam ein, goss darauf in Wasser, filtrirte, erhitzte zum Kochen, neutralisirte mit Baryumcarbonat und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbad ein.

So gewonnen bildet anthracencarbondisulfonsaures Baryum ein deutlich krystallinisches Pulver von schwefelgelber Farbe. Im Gegensatz zum anthracenγ-carbonmonosulfonsauren Baryum ist dasselbe in Wasser sehr schwer löslich und seine Lösung fluorescirt nur schwach grünlich.

Die Baryumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1390 grm. Substanz, bei 170° getrocknet, lieferten 0,0810 grm. $BaSO_4 = 34{,}20\%$ Baryum.

Berechnet für $\left(\begin{matrix}CO_2\\ C_{14}H_7SO_3\\ SO_3\end{matrix}\right)_2Ba_3$:	Gefunden:
$Ba = 35{,}15$	$34{,}20\%$.

Durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure erhielt ich die freie Sulfosäure.

Anthracenγ-carbondisulfosäure bildet aus Alkohol gelbe Prismen, schmilzt noch nicht bei 360° und wird von Wasser wie von Alkohol leicht, von Aether und von Benzol jedoch nicht aufgenommen.

An ihrer wässrigen Lösung ist eine Fluorescenz kaum bemerkbar, die Lösung in Schwefelsäure dagegen fluorescirt stark gelbgrün.

Dass nun in den beschriebenen Körpern Anthracen-γ-carbonsulfosäuren vorliegen, beweist, (wenigstens bis zu einem gewissen Grade) die Bildung von fluorescirenden Oxyverbindungen einerseits und von Alizarin bezüglich Isopurpurin (Flavopurpurin) andererseits in folgenden Versuchen:

I.

Die Baryumsalze, je 0,2 grm, wurden in schmelzendes Kali eingetragen. Es entstanden braun gefärbte Schmelzen. Dieselben lösten sich bis auf einen geringen violetten Rückstand in Wasser mit gelber Farbe. Die Lösungen entwickelten beim Ansäuern schweflige Säure und fluorescirten gelbgrün.

II

0,2 grm. von jedem Baryumsalz wurden behufs Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch übersättigt und das Filtrat eingedampft.

Die so gewonnenen Kalksalze, welche sich schon während des Eindampfens ihrer Lösung rötheten, lieferten violette Kalischmelzen und beim Auskochen der letzteren mit Wasser blieben die Produkte ungelöst. Dieselben bildeten Flocken von blau- und rothvioletter Farbe und waren dem Alizarin- und Isopurpurinkalklack völlig ähnlich.

Der wässrige Auszug der Schmelze, die aus dem Oxydationsprodukt des blau fluorescirenden Sulfoderivats

hervorging, war rothgelb. Aus demselben schied Salzsäure eine geringe Menge schwefelgelber Flocken ab. Diese lösten sich in Kalkwasser mit rothgelber Farbe und dürften demnach als Monooxyanthrachinon anzusprechen sein.

Der Auszug der anderen Schmelze war von violetter Farbe.

Versuche zur Darstellung von Anthracen$_{\gamma\gamma}$-dicarbonsäure.

Während durch überschüssiges Chlor und Brom beide mittleren Wasserstoffatome des Anthracens substituirt werden, tritt bei Einwirkung des flüssigen Chlorkohlenoxyds, wie wir gesehen haben, die Gruppe COCl auffälliger Weise nur einmal in den Kohlenwasserstoff ein.

Um zu prüfen, ob sich nicht auf andere Weise Anthracen$\gamma\gamma$-dicarbonsäure darstellen lasse, wurden nachstehende Versuche angestellt:

Ich erhitzte 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr:

I.

0,5 grm. Anthracenγ-carbonsäure mit 3,0 grm. Phosgen

a) auf 150°
b) auf 200°
c) auf 240°—260°.

II.

0,5 grm. γ-Chloranthracenγ-carbonsäure mit 3,0 grm. Phosgen und 0,25 grm. Natrium auf 200°.

III.

0,5 grm. Anthracenγ-carbonsäure mit 3,0 grm. Chlorameisensäuremethyläther auf 135—140°.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte zog ich mit Sodalösung aus, fällte nach dem Filtriren mit Salzsäure, trocknete bei 100°, krystallisirte aus Benzol und bestimmte den Schmelzpunkt der gewonnenen Körper.

Bei Versuch Ia und Ib erhielt ich Anthracenγ-carbonsäure unverändert wieder; bei Versuch Ic entstand γ-Chloranthracenγ-carbonsäure; bei Versuch II wurde ein kleiner Theil γ-Choranthracenγ-carbonsäure wieder gewonnen.

Das Reaktionsprodukt von Versuch III war in Soda unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisirt gab sich dasselbe durch die Krystallform und durch den Schmelzpunkt als Anthracenγ-carbonsäuremethyläther zu erkennen. Zur weiteren Identificirung verseifte ich den Körper mit alkoholischem Kali. Die aus dem verdünnten Filtrat durch Salzsäure gefällte Substanz besass den Schmelzpunkt der Anthracenγ-carbonsäure[1]).

Ebensowenig wie Anthracenγ-carbonsäure reagiren mit Phosgen diejenigen Anthracenderivate, welche in einem der beiden Benzolreste substituirt sind.

Ich stellte nach der Vorschrift von Liebermann[2]) durch Reduktion von Anthrachinonmonosulfosäure mit Zinkstaub und Ammoniak Anthracensulfosäure, daraus mittelst der Kalischmelze Anthrol dar und erhitzte 4 Stunden im Einschlussrohr:

I.

0,5 grm. anthracensulfosaures Natron mit 3,0 grm. Phosgen

a) auf 150°
b) auf 200°
c) auf 240°.

II.

0,5 grm. Anthrol mit 3,0 grm. Phosgen auf 100—120°.

In keinem Fall nahm Sodalösung vom Röhreninhalt etwas auf.

[1]) Auch γ-Chloranthracenγ-carbonsäure wurde durch Chlorameisensäuremethyläther in ihren Methylester übergeführt. Hierbei wurde auf 180—200° erhitzt.

[2]) Annal. Chem. 212, 42.
Ibid. 212, 49.

Verhalten des Phosgens gegen Anthracenbihydrür.

Es hatte Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Chlorkohlenoxydreaktion beim ersten Wasserstoffadditionsprodukt des Anthracens verläuft.

Ich habe das Anthracenbihydrür nach der Methode von Liebermann und Topf[1]) durch Reduktion von Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt und erhitzt:

I.

0,5 grm. Anthracenbihydrür mit 3,0 grm. Phosgen
a) auf 200° 4 Stunden
b) auf 200° 4 Stunden
und auf 240° 4 Stunden.

II.

0,5 grm. Anthracenbihydrür mit 3,0 grm. Chlorameisensäuremethyläther auf 200° 4 Stunden.

Bei Versuch Ia entstand kein Säurechlorid; der Röhreninhalt sublimirte jedoch nicht mehr in Nadeln, sondern in Tafeln und der Schmelzpunkt war von 106° auf 202° gestiegen. Es war also Anthracen regenerirt worden. In Uebereinstimmung hiermit wurde auch bei Versuch Ib das Chlorid der Anthracen-γ-carbonsäure und das der γ-Chloranthracen-γ-carbonsäure gebildet.

Durch Chlorameisensäuremethyläther war das Anthracenbihydrür nicht verändert worden.

[1]) Annal. Chem. 212, 5.

Phenanthren und Phosgen.

Das dem Anthracen isomere Phenanthren wird von flüssigem Phosgen bei 200° noch nicht angegriffen.

Nach 6stündigem Erhitzen auf 250° stellte der Röhreninhalt einen dickflüssigen Theer dar. Aber sowohl bei dieser Temperatur wie bei 280° gab 1,5 grm. Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 99° nur etwa zwei Centigramm einer in Soda löslichen, grüngelben Substanz. Dieselbe löste sich in Benzol und krystallisirte in Nadeln.

Das bei vorliegender Arbeit verwendete reine Anthracen vom Schmelzpunkt 213° beschaffte ich mir theils nach der von Perger gegebenen Vorschrift durch Spaltung von Bihydroanthranol,[1]) theils durch Umkrystallisiren eines gereinigten Handelspräparats aus Benzol.

---

[1]) J. pr. Chem. (2) 23, 146.

Vorstehende Untersuchung habe ich im Wintersemester 1884/85 im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin begonnen, seit Ostern 1885 fortgeführt in meinem Laboratorium zu Luckau N/L.